

#### PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 07029898 A

(43) Date of publication of application: 31 . 01 . 95

(51) Int. CI

H01L 21/31 C23C 14/10 C30B 25/14 H01L 21/316

(21) Application number: 05175738

(22) Date of filing: 15 . 07 . 93

(71) Applicant:

**OMI TADAHIRO** 

(72) Inventor:

OMI TADAHIRO

### (54) MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR

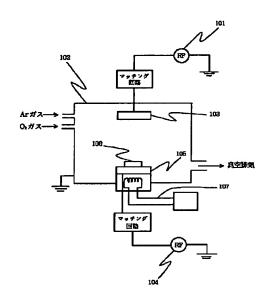
(57) Abstract:

PURPOSE: To form an oxide film having a highly insulating characteristic obtained through a low-temperature processing, by forming the oxide film in the plasma atomosphere of a mixed gas including an inert gas and oxygen gas, and by making the oxide film contain the inert gas, in the process for forming the oxide film.

CONSTITUTION: An Si wafer 106 is heated to 450°C by a heater 107, and the pressure values of Ar and O2 gases are made respectively 30mTorr and 0.1 mTorr, and further, by the application of a high-frequency electric field to an upper electrode 103 through a high-frequency power supply 101, the mixed gas containing the Ar and O2 gases is discharged. At this time, the plasma potential of the mixed gas containing Ar and O2 gases is 15V. On the other hand, when a high-frequency electric field is applied to a lower electrode 105 through a high-frequency power supply 104, the potential of -1V is generated on the surface of the Si wafer 106. Therefore, the potential difference between the mixed gas containing the Ar and O2 gases and the surface of the Si wafer 106 becomes 16V, and the enough bombardment with Ar+ ions of the surface of the Si wafer 106 is made possible. By this bombardment with

Ar+ ions, the Si oxide film can contain Ar.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO



# (19) 日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

# (11)特許出願公開番号

# 特開平7-29898

(43)公開日 平成7年(1995)1月31日

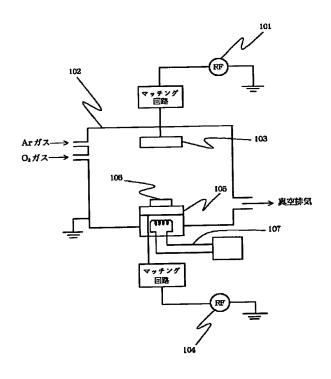
(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	FΙ	技術表示箇所
H01L 21/31				
C 2 3 C 14/10		9271 – 4K		
C30B 25/14		9040-4G		
HO1L 21/316	X	7352-4M		_
			H01L	
			來體查審	未請求 請求項の数2 OL (全 5 頁)
(21)出願番号	特願平5-175738	-175738		000205041
	100010 21010			大見 忠弘
(22)出願日	平成5年(1993)7月15日		宮城県仙台市青葉区米ケ袋2-1-17-	
	• ***			301
			(72)発明者	大見 忠弘
				宮城県仙台市青葉区米ケ袋2の1の17の
				301
			(74)代理人	弁理士 福森 久夫
			_	

# (54) 【発明の名称】 半導体製造方法

# (57)【要約】

【目的】 本発明は、低温処理でありながら極めて高い 絶縁特性を有する酸化膜を形成することを可能とする高 特性半導体の製造方法を提供することを目的とする。

【構成】 半導体ウエハまたは金属薄膜表面を酸化し酸 化膜を形成する工程において、不活性ガス及び酸素ガス を含む混合ガスのプラズマ雰囲気中で酸化膜を形成し、 該酸化膜中に不活性ガスを含有させることを特徴とす る。



2

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体ウエハまたは金属薄膜表面を酸化し酸化膜を形成する工程において、不活性ガス及び酸素ガスを含む混合ガスのプラズマ雰囲気中で酸化膜を形成し、該酸化膜中に不活性ガスを含有させることを特徴とする半導体製造方法。

【請求項2】 前記酸化膜は、ゲート酸化膜であることを特徴とする請求項1に記載の半導体製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は半導体製造方法に係わり、特に半導体の製造工程における酸化工程に適合した 半導体製造方法に関する。

#### [0002]

【背景技術】LSI製造プロセスで広く用いられている酸化法には常圧下でのドライ酸化法とウェット酸化法がある。いずれの場合も、900℃~1000℃という高温下で酸素ガスを導入しながら酸化を行うものであるため、ウエハの熱歪、不純物再分布という問題が生じる。

【0003】そこで近年、酸素プラズマによる低温酸化 20 の検討が試みられている。これは数10mTorr~数 100mTorrの酸素ガス中に高周波電界を印加し、O'やO'を生成させて酸化膜を形成する方法である。酸素イオンあるいは励起状態にあるO'雰囲気中にシリコンなどの半導体ウエハを置くことにより、900℃以下のウエハ温度で、酸化膜を形成することが可能となる。

【0004】図5は、シリコンウエハ温度が450℃の場合、酸素プラズマで生成するシリコン酸化膜の膜厚と酸化時間との関係を示したものである。このときの酸素 30ガス圧は6mTorrであり、周波数100MHz、50Wの高周波電界を印加して、酸素プラズマを生成している。図が示すように、酸化時間に伴いシリコン酸化膜が増加しており、酸素プラズマ中でシリコンウエハ表面が酸化されていることが分かる。

【0005】しかし、上記従来技術では、半導体ウエハ表面層と酸化膜との界面において、半導体ウエハ表面層原子と酸素との結合状態は、酸化膜中での結合状態と異なるものとなる。図6は、酸素プラズマ中でシリコンウエハを酸化して形成したシリコン酸化膜(47Å)のX40線光電子分光スペクトルである。ここで使用したX線源はA1Kαである。図には、Sinに起因する3本のピークが観られる。即ち、シリコンウエハからのピーク2bとSiOnからのピーク2aの他に、ピーク2cが観られる。このピーク2cはSiとシリコン酸化膜との界面あるいはシリコン酸化膜中にSiOn以外のSiとOの結合があることを示している。Siとシリコン酸化膜との界面あるいはシリコン酸化膜中にSiOn以外のSiとOの結合があると、酸化膜の絶縁耐圧不良が発生しやすくなる。

【0006】図7は、酸素プラズマ中で、シリコンウエハを酸化させて酸化膜を形成し、更に酸化膜上にAI電極を形成したMOSダイオードの絶縁耐圧分布を調べたものである。熱酸化膜の場合、絶縁耐圧は10MV/cm以上であるのに対し、O.プラズマによる酸化膜では絶縁耐圧は最大でも6MV/cmと非常に低い値となっている。

[0007]以上述べたように、従来の酸素プラズマによる酸化は、低温で酸化膜が得られるという利点はある 10 ものの、得られる酸化膜の絶縁特性は熱酸化膜に比べて 大幅に劣るという問題がある。

#### [0008]

【発明が解決しようとする課題】以上の状況において、本発明は、低温処理でありながら極めて高い絶縁特性を有する酸化膜を形成することを可能とする高特性半導体の製造方法を提供することを目的とする。

#### [0009]

【課題を解決するための手段】本発明の半導体製造方法は、半導体ウエハまたは金属薄膜表面を酸化し酸化膜を形成する工程において、不活性ガス及び酸素ガスを含む混合ガスのブラズマ雰囲気中で酸化膜を形成し、該酸化膜中に不活性ガスを含有させることを特徴とする。

#### [0010]

【作用】本発明の製造方法によれば、酸化膜形成時に酸化膜中に不活性ガスを含ませることにより、現在のところその理由は明かではないが、半導体ウエハ(あるいは金属薄膜)表面層の原子と酸素原子を安定に結合させることが可能となる。従って、酸化膜の膜質が高品質になり、絶縁耐圧を向上させることが可能となる。しかも、酸化膜形成時に不活性ガスが含まれていれば良く、後の工程で酸化膜から抜け出ても半導体原子(あるいは金属原子)と酸素原子間の安定な結合状態は保たれ、絶縁特性は維持される。

#### [0011]

【実施例】以下に本発明に係る半導体製造方法の実施例 を図面に基づいて説明する。

【0012】図1は半導体ウエハをプラズマによって酸化する装置の概念図である。本装置の特徴は、高周波電源101によって例えば100MHzの高周波電界を上部電極103に印加させ、チャンバ内に導入された〇.ガスとArガスを効率よく放電させ、プラズマを生成させる。

【0013】一方、高周波電源104によって、例えば数10MHzの高周波電界を下部電極105に印加することにより、下部電極105上に置かれた半導体ウエハ106表面の電位を制御することができる。この電位は、高周波電源104の出力を変えることにより、自由に変えることが可能であり、Ar、O:混合プラズマの電位より小さくなるように制御すれば、Arプラズマ中のArイオンを半導体ウエハ106表面上に照射するこ

とができる。また半導体ウエハ106は、ヒータ107 によって加熱される。

【0014】この装置によってSiウエハ上に、良質な SiO,膜を形成することが可能となる。例えばSiウ エハ106をヒータ107で450℃まで加熱してお き、Arガス圧力を30mTorr、Ofガスを0.1 mTorrとし、高周波電源101により、100MH z、50Wの髙周波電界を上部電極103に印加して、 Ar、O. 混合ガスを放電させる。このときのAr、O. 混合ガスのプラズマ電位は15Vである。一方、高周波 10 することが確認されている。 電源104により、例えば40MHz、5Wの高周波電 界を下部電極105に印加すると、Siウエハ106表 面上に-1Vの電位が生じる。従って、Ar、O.混合 ガスのプラズマ電位とSiウエハ106表面上の電位の 差が16Vとなり、Ar'イオンを十分Siウエハ10 6表面上に照射することが可能となる。このArイオン の照射により、Siウエハ酸化時に、Si酸化膜中にA rを含ませることが可能となる。

【0015】本実施例では、Arガス、Oiガス導入後 に放電させ、プラズマを生起させたが、Arガスを導入 20 してプラズマを生起した後、酸素ガスを導入しても良 い。この場合、Arイオンによりウエハ表面がクリーニ ングされた後に酸化膜が形成されるため、酸化膜の絶縁 特性は一層向上する。

【0016】次に、以上のようにして作製したシリコン 酸化膜中のAr量を求めた。シリコンウエハを加熱し、 酸化膜から放出されるAr放出量の温度変化を図2に示 す。放出されたAr量は大気圧イオン化質量分析法によ り求めた。図から明らかなように、温度の上昇に伴い、 シリコン酸化膜中からのAr放出量は増加し、この放出 30 ある。 量から酸化膜中にAr原子が1×10<sup>11</sup>個から5×10 い個含まれていることが分かった。

【0017】図3はX線光電子分光法により、シリコン 酸化膜のSi原子と〇原子の結合状態を調べたものであ る。このときの酸化膜厚は60Aである。また、X線源 は $A \mid K \alpha$ を用いた。図が示すように、スペクトルには シリコンウエハからのピーク6 bと酸化膜であるSiO ,からのピーク6aのみ見られるだけで、SiO,以外の Siと〇の結合はないことが分かる。

【0018】図4に、以上の60Aの酸化膜上にAl電 40 極を形成して作製したMOSダイオードの絶縁耐圧分布 を示す。絶縁耐圧は最大で9MV/cmであり、図7で 示した従来のO,プラズマのみで酸化膜を形成したとき と比較すると耐圧は3MV/cm向上していることが分 かる。

【0019】また、Arガスを放出させた酸化膜を用い て作製したMOSダイオードについても同様な測定を行 ったところ、図4と同様な結果となった。

【0020】以上の結果から明らかなようにシリコン酸 化工程で、酸化膜中にArガスを含ませることによりS 50

i原子と酸素原子を450℃という低温でも安定に結合 させることができ、絶縁耐圧の優れたシリコン酸化膜を 形成することができる。

[0021] なお、本実施例ではシリコンウエハの酸化 を示したが、シリコンウエハに限定されるものではな く、他の半導体ウエハあるいは半導体ウエハ上に形成さ れた金属薄膜の酸化にも好適に適用される。金属(T a) 表面を実施例と同様にして酸化して得られた金属酸 化膜も、シリコン酸化膜と同様、より高い絶縁特性を有

[0022] また酸化膜厚として60点の場合を説明し たが、この膜厚に限るものではない。さらに酸化膜中に 含ませるガスとしてArガスを例としたが、他の不活性 ガスでも良い。また、酸化膜中に含ませる不活性ガスの 量は1×10''個から5×10''個と示したが、この量 に限定されないのは言うまでもない。さらに、シリコン ウエハ106の温度を450℃としたがこの温度に限定 はされない。

[0023]

【発明の効果】請求項1の発明によれば、酸化膜中に不 活性ガスを含ませることにより、半導体ウエハ表面層の 原子と酸素原子を低温でも安定に結合させることがで き、絶縁耐圧に優れた酸化膜をもつ良好な半導体素子を 提供することができる。

【0024】請求項2の発明によれば、酸化膜形成工程 で、酸化膜中に効果的に不活性ガスを含ませることがで

### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わる酸化膜形成装置の要部概略図で

【図2】本発明によって形成された酸化膜中のArガス 放出量の温度依存特性を示すグラフである。

【図3】本発明によって形成された酸化膜中のSiとO の結合状態を示すX線光電子スペクトルである。

【図4】本発明によって形成された酸化膜の絶縁耐圧特 性を示すヒストグラムである。

【図5】従来技術による酸化膜厚と酸化時間との関係を 示すグラフである。

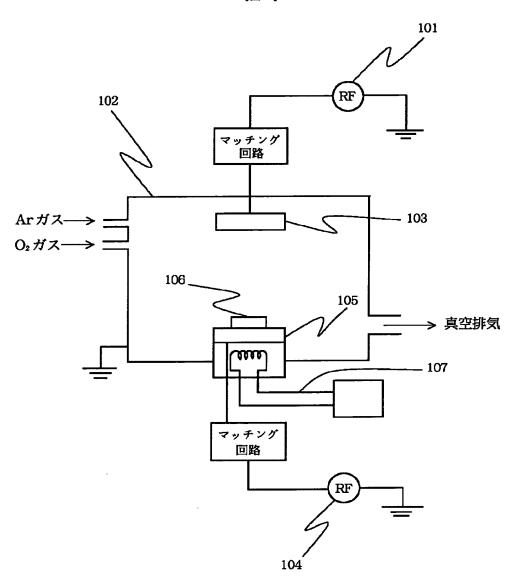
【図6】従来技術によって形成された酸化膜中のSiと 〇の結合状態を示すX線光電子スペクトルである。

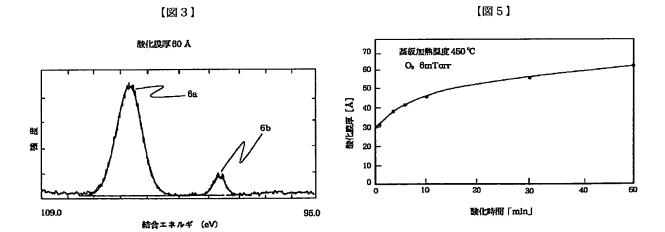
【図7】従来技術によって形成された酸化膜の絶縁耐圧 特性を示すヒストグラムである。

### 【符号の説明】

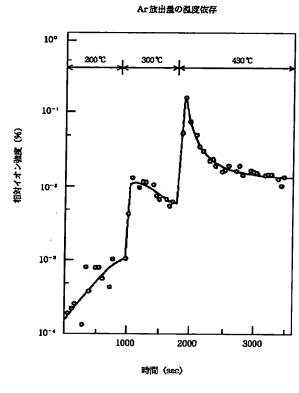
- 101 高周波電源、
- 102 真空容器、
- 103 上部電極、
- 104 高周波電源、
- 105 下部電極、
- 106 半導体ウエハ、
- 107 ヒータ。

[図1]

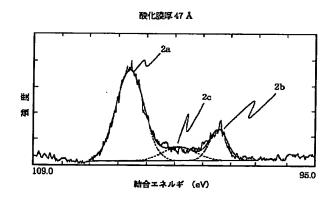




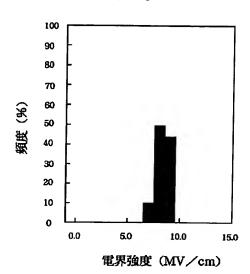
[図2]



[図6]



[図4]



【図7】

